

氏 名	井 元 清 明
生 年 月 日	
本 籍	大阪府
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博甲第 612 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第 4 条第 1 項)
学位授与の題目	有機太陽電池の研究
論文審査委員(主査)	高橋 光信 (工学部・助教授)
論文審査委員(副査)	畑 朋延 (工学部・教授) 池田 修 (理学部・教授)
	森本 章治 (自然科学研究科・教授) 山口 孝浩 (工学部・講師)

学 位 論 文 要 旨

Abstract

Grätzel has found that by large increase of roughness factor of a TiO_2 electrode on which a RuN3 dye adsorbed chemically and densely, the energy conversion efficiency of dye-sensitized solar cells (DSCs) has been largely improved up to about 10 % under a simulated solar light. P-n hetero-junction solar cells have been extensively studied. Sariciftci attained an energy conversion efficiency up to 3.3% in a p-n hetero-bulk-junction solar cell consisting of conducting polymer and a soluble fullerene.

In this paper, we describe the performance comparison of DSCs with a Pt counter electrode and with a carbon counter electrode consisting of an activated carbon powder. The photocurrent-voltage characteristics were influenced by both the roughness factor and the electrical resistance of the carbon counter electrode. The open-circuit photovoltage (V_{oc}) was improved by using the carbon electrode.

The photovoltaic properties of a TiO_2 /regioregular poly (3-hexylthiophene -2,5-diyl) (P3HT)/Au sandwich-type solar cell was remarkably improved by blending a merocyanine dye (MC) to P3HT. We describe a band bending less than 20 nm formed in the organic layer (P3HT+MC) near the TiO_2 /MC+P3HT interface. In addition, the band bending under irradiation was even wider, reaching to more than 60 nm. After all, a photo-induced charge transfer between P3HT and MC molecules was followed by an effective charge separation at the interface with the relatively wide band bending, affording the enhanced energy conversion yield.

1 緒言

近年、化石燃料の大量消費に伴い、地球の温暖化と化石燃料の枯渇が危惧されている。そこで、化石燃料代替可能なクリーンなエネルギー源として太陽エネルギー、その中でも、特に太陽電池への注目が集まっている。

太陽電池は、1954年にベル研究所において単結晶型シリコン太陽電池が開発された。その後、多結晶型、アモルファス型シリコン太陽電池や化合物半導体を用いた太陽電池が開発された。しかし、現在の太陽電池は、コストと環境負荷の点で課題が多く、広く普及するには至っていない。

有機太陽電池は、前記課題を克服可能な太陽電池として期待されているが、エネルギー変換効率が低い欠点があった。しかし、近年、グレッツェルセルとp-nヘテロジャンクション太陽電池という新しいタイプの有機太陽電池が開発され、エネルギー変換効率向上の可能性が示された。

2 グレッツェルセルの対極の研究

グレッツェルセルは、多孔質 TiO_2 電極を用いた色素増感太陽電池である。Fig. 1に、光電変換原理を示す。光により励起された色素のLUMOから、 TiO_2 の伝導帯に電子が注入される。注入された電子は、外部回路を通じてPt対極に到達する。Pt対極上で、 I_3^- は I^- に還元される。還元された I^- から色素のHOMOに電子が供給され、色素は再生される。グレッツェルセルは、有機太陽電池として初めて10%のエネルギー変換効率を実現した。

しかし、グレッツェルセルは、電解質に I^- と I_2 を用いるので、対極として貴金属であるPtを用いなければならない欠点がある。また、グレッツェルセルの研究は、多孔質 TiO_2 電極、色素と電解液に主眼が置かれており、対極に関しては、ほとんど研究されていない。

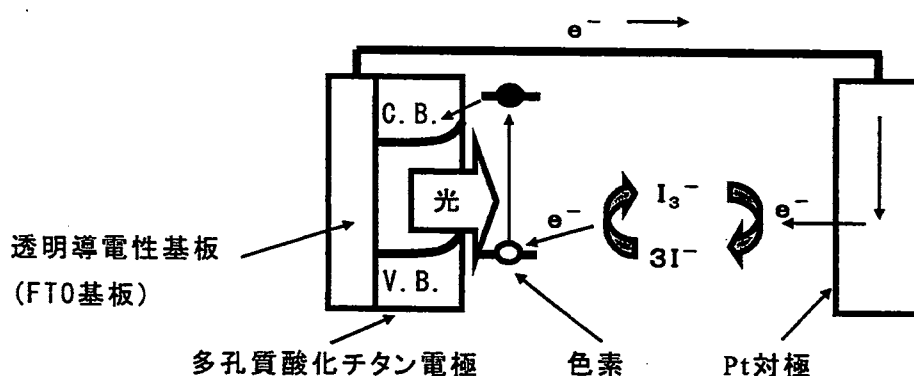


Fig. 1 グレッツェルセルの光電変換原理

本研究では、グレッツェルセルの対極特性が光電変換特性におよぼす影響について解明した。また、その結果を踏まえて、Pt対極と同等の性能を実現可能な炭素対極を見出した。さらに、導電性高分子薄膜を用いた対極についても検討したので、合わせて報告する。

Fig. 2 に、炭素対極のラフネスファクタ：R Fが光電変換特性におよぼす影響を示す。

R F の増加により、対極上での I_3^- の還元速度が向上する。すなわち、対極／電解液界面の電荷移動抵抗： R_{ct} が減少する。この結果、多孔質 TiO_2 電極に注入された電子の色素への逆電子移動が抑制されて、 J_{sc} と FF は $R F$ に比例して増加したと考えられる。

一方、 V_{oc} には $R F$ 依存性は確認されなかった。しかし、炭素対極を用いた場合、 V_{oc} は Pt 対極を用いた場合に比較して、約 60mV 大きくなった。これは、 $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ の酸化還元半波電位が、炭素対極では Pt 対極に比較して約 60mV 正にシフトしていることに起因する。

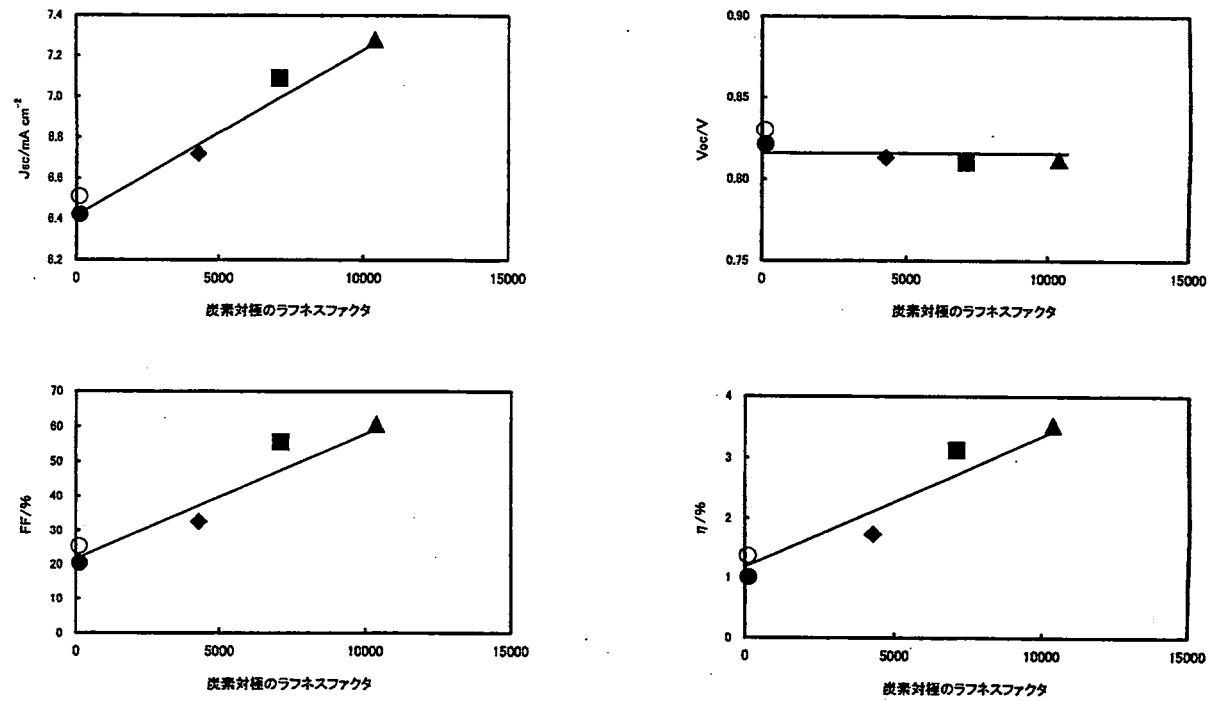


Fig. 2 炭素対極の R F が光電変換特性におよぼす影響

炭素対極を用いた場合の光電変換特性を、Table1 に示す。R F = 64700 の炭素対極において、Pt 対極と同等以上のエネルギー変換効率を実現した。

Table1 炭素対極を用いた太陽電池の光電変換特性 (AM1.5-100mWcm⁻²)

対極	炭素対極の R F	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF / %	η / %
活性炭対極 A	4300	6.72	813	31.7	1.73
活性炭対極 B	7100	7.09	810	54.3	3.12
活性炭対極 C	10400	7.28	822	59.0	3.53
活性炭対極 C	64700	7.93	808	60.7	3.89
Pt 対極	-	8.32	752	57.8	3.61

Fig. 3 に、導電性高分子薄膜電極の I_2+I^- 系のサイクリックボルタモグラムを示す。PEDOT-Ts0 薄膜電極においてのみ、Pt 電極と同様に二対の酸化還元ピークが観察された。すなわち、PEDOT-Ts0 電極は、他の導電性高分子薄膜電極に比較して $I_3^-+2e^- \rightarrow 3I^-$ の酸化還元反応の反応速度が速い。この結果、Table2 に示すように、PEDOT-Ts0 対極を用いると、他の導電性高分子薄膜対極を用いた場合に比較して光電変換特性が優れていたものと考えられる。

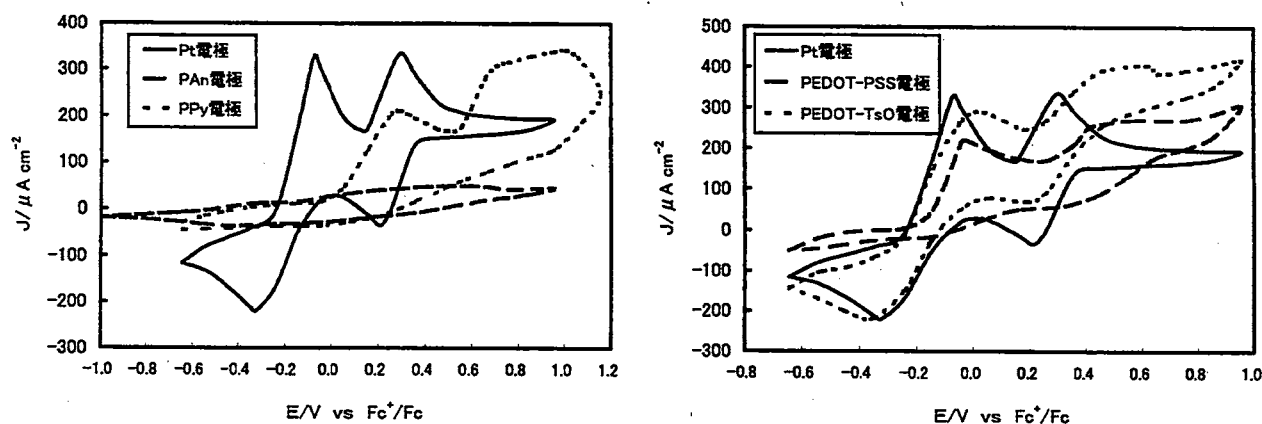


Fig. 3 導電性高分子薄膜電極上での I_2+I^- 系のサイクリックボルタモグラム

Table2 導電性高分子対極を用いた太陽電池の光電変換特性

対極	J_{sc} / $mA\ cm^{-2}$	V_{oc} /V	FF /%	η /%
PAn 対極	0.74	0.61	29.0	0.12
PPy 対極	5.83	0.74	29.9	1.29
PEDOT-PSS 対極	6.26	0.77	45.0	2.17
PEDOT-Ts0 対極	5.97	0.77	65.6	2.99
Pt 対極	7.32	0.77	60.4	3.37

※光源：AM1.5-100mWcm⁻²，セル面積：0.25cm²

PAn:Poly(aniline sulfonic acid), PPy:Polypyrrole

PEDOT-PSS:Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

poly(styrene sulfonate),

PEDOT-Ts0:Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

p-toluenesulfonate

3 TiO₂/メロシアニン・ポリチオフェン混合膜/Au 型太陽電池の研究

p-n ヘテロジャンクション太陽電池は、アクセプター性物質とドナー性物質の接触界面を用いて電荷分離する有機太陽電池である。Fig. 4 に p-n ヘテロジャンクション太陽電池の概念図を示す。p-n ヘテロジャンクション太陽電池は、化学反応に基づくグレッツェルセルとは異なり、物理現象である p-n 接合を利用しているため、原理的に高信頼性が期待される。しかし、電荷分離効率が低く、かつ、電荷の移動度が低いために、エネルギー変換効率は低いものであった。近年、アクセプター性物質として、フラーレンや無機半導体を用いることにより、2%を超えるエネルギー変換効率が報告され、注目されるに至った。

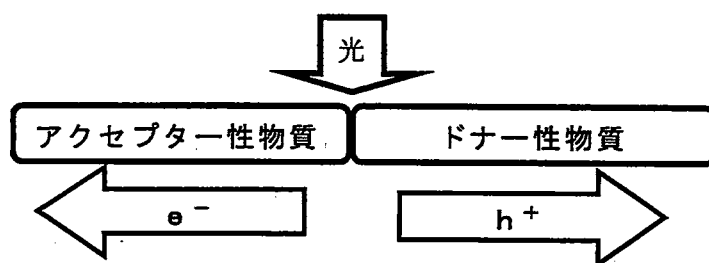


Fig. 4 p-n ヘテロジャンクション太陽電池の概念図

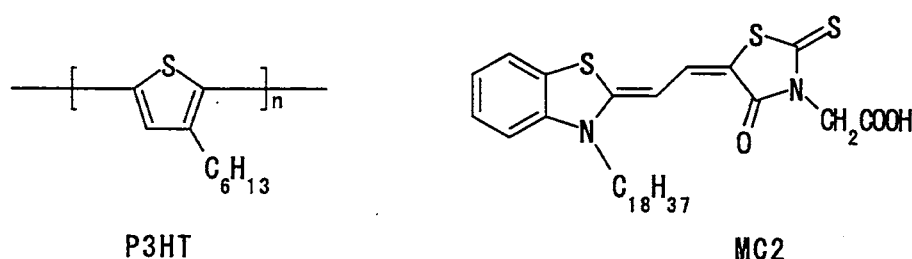


Fig. 5 物質の化学構造式

本研究では、アクセプター性物質として無機半導体である TiO₂ 緻密膜、ドナー性物質として導電性高分子のポリチオフェン：P3HT を用いた太陽電池について、メロシアニン色素：MC2 添加の効果について検討した。また、光電変換機構と太陽電池内部の電位プロファイルについても検討を行った。Fig. 5 に P3HT と MC2 の化学構造式を示す。

Table 3 に、太陽電池の光電変換特性を示す。エネルギー変換効率は、MC2 と P3HT を混合することにより、P3HT 単独の場合の約 50 倍、MC2 単独の場合の約 11 倍に向上した。

Fig. 6 に、大気中光電子分光法より求めた有機膜の HOMO のエネルギー準位と、吸収スペクトルから求めたバンドギャップに基づく太陽電池のエネルギー準位図を示す。P3HT 単独膜の場合には、P3HT 分子内に励起子が存在し、P3HT/TiO₂ 界面の電位勾配により電荷分離する。しかし、MC2+P3HT 混合膜の場合には、MC2 と P3HT の間で光誘起電荷移動が起き、電子とホールの物理的距離が遠ざかる。このため、MC2+P3HT/TiO₂ 界面の電位勾配による電荷分離が起こりやすくなり、光電変換効率が向上したと考える。

Table 3 TiO_2 /有機膜/Au 型太陽電池の光電変換特性 ($\text{AM1.5-100mWcm}^{-2}$)

	J_{sc} / $\mu\text{A cm}^{-2}$	V_{oc} /V	FF /%	η /%
P3HT	123	0.190	27.4	0.006
MC2	236	0.400	30.4	0.029
MC2+P3HT	957	0.609	55.2	0.322

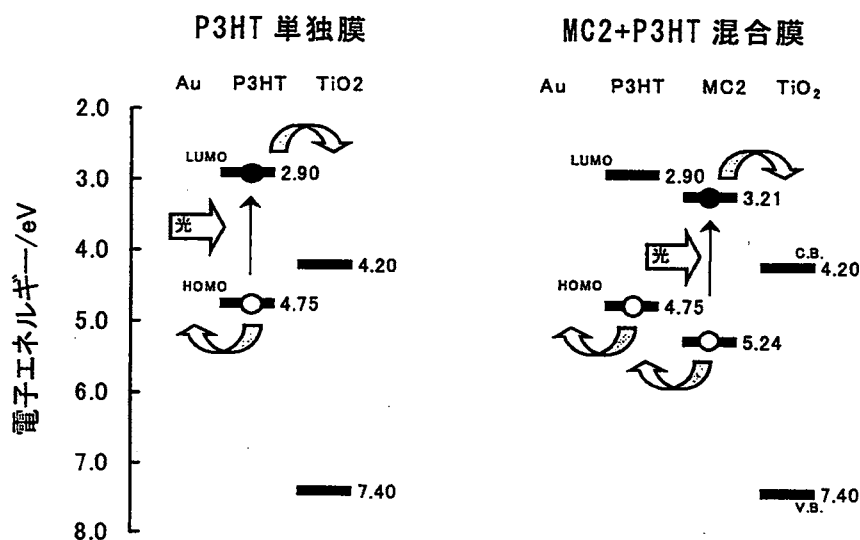


Fig. 6 太陽電池の光電変換機構

Fig. 7 に、太陽電池内部の電位プロファイルを示す。暗所では、電位勾配は有機膜厚 20nm 程度まで存在する。これに対して、光照射下では、有機膜厚 60nm の領域まで電位勾配が存在する。これは、光照射により有機膜中に生成したキャリアが、太陽電池の電位プロファイルに影響をおよぼしていることを示唆するものである。

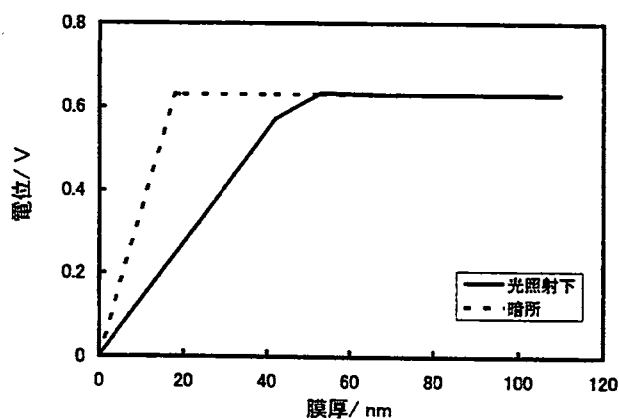


Fig. 7 太陽電池の電位プロファイル

学位論文審査結果の要旨

平成 16 年 2 月 3 日の口頭発表を踏まえ、論文審査会を開催し、提出された学位論文ならびに資料を検討・協議した結果、以下の通り判定した。

本論文は、太陽光発電素子として有機化合物を用いた太陽電池に関して行った種々の試みについてまとめたものである。有機太陽電池は、シリコン系太陽電池と比べるとまだまだエネルギー変換効率が小さく耐久性についても問題があるが、安価で、かつ、大量生産に向いていることから、現在大いに注目を集めつつある研究開発分野である。本論文は、その先駆的研究としてまとめられたものである。

本論文は大きく分けて、色素増感型湿式太陽電池の対極の検討に関する部分と、有機薄膜太陽電池に関する部分の 2 構成となっている。前者に関しては、幾何表面積 1 cm^2 当たりの実効表面積が 1 万 cm^2 以上もある活性炭対極を用いた場合に、従来用いられた Pt 対極と同等かそれ以上の太陽電池性能を示すことを世界で初めて見出した。後者に関しては、ホール移動度の比較的大きな導電性高分子ポリチオフェンと光吸収能の大きなメロシアニン色素をブレンドした有機薄膜太陽電池において、従来のこのタイプの太陽電池から比べるとかなり大きなエネルギー変換効率 0.3% (太陽擬似光照射下) を得た。この光起電力発現機構に関して詳細に検討し、実用化有機薄膜太陽電池構築のための基礎を提出した。

以上、本論文は博士の学位論文に十分値するものと考え、審査員一致で合格と判定する。